

## 拒絶理由通知書

Official Action Letter

issued on January 6, 2004

Japanses Patent Application No. 2000-248961

特許出願の番号	特願 2 0 0 0 - 2 4 8 9 6 1
起案日	平成 1 5 年 1 2 月 2 6 日
特許庁審査官	青木 千歌子 9 3 5 1 4 X 0 0
特許出願人代理人	的場 基憲 様
適用条文	第 2 9 条第 1 項、第 2 9 条第 2 項、第 2 9 条の 2

この出願は、次の理由によって拒絶をすべきものである。これについて意見があれば、この通知書の発送の日から 6 0 日以内に意見書を提出して下さい。

### 理 由

1. この出願の下記の請求項に係る発明は、その出願前に日本国内又は外国において、頒布された下記 of 刊行物に記載された発明又は電気通信回線を通じて公衆に利用可能となった発明であるから、特許法第 2 9 条第 1 項第 3 号に該当し、特許を受けることができない。
2. この出願の下記の請求項に係る発明は、その出願前日本国内又は外国において頒布された下記 of 刊行物に記載された発明又は電気通信回線を通じて公衆に利用可能となった発明に基いて、その出願前にその発明の属する技術の分野における通常の知識を有する者が容易に発明をすることができたものであるから、特許法第 2 9 条第 2 項の規定により特許を受けることができない。
3. この出願の下記の請求項に係る発明は、その出願の日前の特許（実用新案登録）出願であって、その出願後に出願公告（特許掲載公報の発行又は実用新案掲載公報の発行）又は出願公開がされた下記の特許（実用新案登録）出願の願書に最初に添付された明細書又は図面に記載された発明（考案）と同一であり、しかも、この出願の発明者がその出願前の特許（実用新案登録）出願に係る上記の発明（考案）をした者と同一ではなく、またこの出願の時において、その出願人が上記特許（実用新案登録）出願の出願人と同一でもないので、特許法第 2 9 条の 2 の規定により、特許を受けることができない。

### 記

◆理由 1 及び 2 について

◇請求項 1、1 5 及び 1 6 について

引用例 1：特開平 7 - 2 2 3 8 1 9 号公報

引用例 2：国際公開第 0 0 / 2 7 7 5 4 号パンフレット

引用例 1 には、請求項 2 6 に、リチウムマンガン酸化物物質は、 $\text{Li}_x\text{MnO}_2$

、ただし  $x$  は  $0.5 < x \leq 約1$  で表される式を有し、空間群  $P\bar{3}m1$  で記述される層状構造を有しているリチウムマンガン酸化物物質が記載され、請求項 28 に、負極、非水電解液、および請求項 26 記載のリチウムマンガン酸化物からなる正極から構成されている非水電解液電池が記載され、【0048】には、負極箔は、正極の物質に代えて粉末の炭素質の物質（部分的に黒鉛化した炭素か黒鉛のいずれか）を使用し、アルミニウムに代えて薄い銅箔を使用したことを除いて同様に準備されたことが記載され、【0058】には、 $125\mu m$  の厚さの金属箔がリチウム負極 35 として使われたことが記載され、さらに、正極材料として【0067】に  $Li0.36MnO_2$  が記載されている。

また、引用例 2 にも  $Li0.33MnO_2$  を電池に応用することについて記載されている。

よって、引用例 1 及び 2 には、本願の請求項 1、15 及び 16 に係る発明と同様の発明について記載されていると認める。

◆理由 2 について

◇請求項 14 について

引用例 3：特開平 5-242889 号公報

引用例 4：特開平 7-230802 号公報

引用例 5：特開平 7-307155 号公報

引用例 3 乃至 5 には、リチウム二次電池の正極用のリチウムマンガン複合酸化物を製造する方法として、マンガン化合物とリチウム化合物を混合し、酸素含有量の少ない雰囲気下または不活性ガス雰囲気下で焼成することについて記載されている。

引用例 1 または 2 に記載された発明において、正極活物質であるリチウムマンガン複合酸化物を製造する際に、引用例 3 乃至 5 にあるような周知の製造方法を採用することは、当業者が容易に想到し得ることと認める。

◆理由 3 について

◇請求項 1 乃至 11 及び 14 乃至 16 について

A. 特願 2000-58097 号（特開 2001-250551 号公報参照）

上記先願明細書 A の特許請求の範囲及び【0038】には、リチウム欠損マンガン複合酸化物とその製造方法並びにそれを正極活物質とする非水電解質二次電池について記載されている。

◇請求項 1 乃至 7 及び 15 乃至 17 について

B. 特願平 11-76341 号（特開 2000-264637 号公報参照）

上記先願明細書 B の特許請求の範囲及び【0030】、【0032】、【0034】及び【図 3】には、リチウム欠損マンガン複合酸化物とそれを正極活物質とする非水電解質二次電池について記載されている。

◇請求項 1 及び 2 について

C. 特願 2000-30751 号（特開 2001-192210 号公報参照）

上記先願明細書Cには、非水リチウム二次電池用リチウム－マンガン複合酸化物の製造方法に関して記載され、請求項3及び4にはリチウム欠損型のものが記載されている。

この拒絶理由通知書中で指摘した請求項以外の請求項に係る発明については、現時点では、拒絶の理由を発見しない。拒絶の理由が新たに発見された場合には拒絶の理由が通知される。

-----  
先行技術文献調査結果の記録






- ・ 調査した分野      I P C 第 7 版              H O 1 M   4 / 0 0 -   4 / 6 2
- ・ 先行技術文献                              なし

この先行技術文献調査結果の記録は、拒絶理由を構成するものではない。

**METHOD FOR ELECTROCHEMICAL PRODUCTION OF CHARGING COMPOUND AND BATTERY CAPABLE OF RECHARGING NONAQUEOUS ELECTROLYTIC SOLUTION USING THE SAME**

**Patent number:** JP7223819  
**Publication date:** 1995-08-22  
**Inventor:** U RII; JIEFUERII REIMONDO DAAN  
**Applicant:** MOLI ENERGY 1990 LTD  
**Classification:**  
- international: C01G45/00; H01M4/02; H01M4/58; H01M10/40  
- european:  
**Application number:** JP19950009558 19950125  
**Priority number(s):** CA19942114492 19940128

**Also published as:**

	EP0669667
	US5599435
	EP0669667
	CA2114492
	EP0669667

Abstract not available for JP7223819

Abstract of correspondent: **EP0669667**

Insertion compounds that are not stable in pure water can be prepared by an aqueous electrochemical method. The pH of the electrolyte and/or the concentration of ions of the inserted species must be sufficiently high to provide stability for the product compound. The method is useful for further lithiation of conventional lithium ion battery cathode materials.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-223819

(43) 公開日 平成7年(1995)8月22日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 G 45/00				
H 0 1 M 4/02	C			
4/58				
10/40	Z			

審査請求 未請求 請求項の数28 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願平7-9558

(22) 出願日 平成7年(1995)1月25日

(31) 優先権主張番号 2 1 1 4 4 9 2

(32) 優先日 1994年1月28日

(33) 優先権主張国 カナダ (C A)

(71) 出願人 393000537

モリ・エナジー (1990) リミテッド  
カナダ国 プリティッシュコロンビア州  
メープルリッジ市 スチュワート クレ  
セント 20000番地

(72) 発明者 ウ リー

カナダ プリティッシュコロンビア州 バ  
ーナビー モーレーン クレセント 7005  
番地

(72) 発明者 ジェフェリー レイモンド ダー

カナダ プリティッシュコロンビア州 サ  
リー 80番アベニュー 17127番地

(74) 代理人 弁理士 米澤 明 (外7名)

(54) 【発明の名称】 挿入化合物の電気化学的製造方法およびそれを使用した非水電解液再充電可能電池

(57) 【要約】

【目的】 正極用のリチウム挿入化合物を得る。

【構成】 純粋な水中で安定ではないリチウム挿入化合物を、水性の電解液中において、挿入される物質の電解液のpH、イオンの濃度を調整しながら電気分解を行うことによって、リチウムマンガン酸化物等のリチウムイオン電池の正極物質用のリチウム化合物を得る。

【効果】 水性電解液中において安定して製造することができる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 第一の挿入化合物に、元素を挿入することによる第二の挿入化合物を製造する製造方法であって、(a) 作用電極集電体、対極、および塩基性の水性電解液、該元素の塩を水中に溶解した電解液からなり、溶解した元素が出発濃度と出発pHにある電解槽を準備し、(b) 作用電極を形成する作用電極集電体を第一の挿入化合物に電氣的に接触し、(c) 電子と該元素のイオンが作用電極に供給されるように、該電解槽に通電し、(d) 電解液中の溶解した元素の濃度を、出発濃度と零よりも大きな最終濃度の間に維持し、(e) 電解液のpHを出発pHと $H^+$ の濃度の最終の濃度の次数か、あるいは最終の濃度より小さい値である最終のpHの間に保持し、(f) 挿入の完了後に第二の挿入化合物を分離することを特徴とする電気化学的製造方法。

【請求項2】 元素がアルカリ金属であることを特徴とする請求項1記載の製造方法。

【請求項3】 元素がアルカリ土類金属であることを特徴とする請求項1記載の製造方法。

【請求項4】 電解液中に溶解した元素の最終濃度が $10^{-4}$ モル/リットルよりも大であることを特徴とする請求項1記載の製造方法。

【請求項5】 電解液の最終pHは7よりも大であることを特徴とする請求項1記載の製造方法。

【請求項6】 電解液の最終pHは10よりも大であることを特徴とする請求項1記載の製造方法。

【請求項7】 第一の挿入化合物はリチウム挿入化合物であることを特徴とする請求項1記載の製造方法。

【請求項8】 第一の挿入化合物はリチウム遷移金属酸化物であることを特徴とする請求項7記載の製造方法。

【請求項9】 第一の挿入化合物はリチウムマンガン酸化物であることを特徴とする請求項8記載の製造方法。

【請求項10】 元素はリチウムであり、最初の挿入化合物がスピネル型 $LiMn_2O_4$ 、および第二の挿入化合物が $Li_xMn_2O_4$ 、ただし $1 < x \leq 2$ の数であることを特徴とする請求項9記載の製造方法。

【請求項11】 元素はリチウムであり、最初の挿入化合物が $\gamma$ - $MnO_2$ 型構造の $Li_yMnO_2$ 、ただしyはおおよそ0.2と4.5の間の数、および第二の挿入化合物が $Li_xMnO_2$ 、ただしxは $y < x \leq 約1$ の数であることを特徴とする請求項9記載の製造方法。

【請求項12】 第二の挿入化合物が空間群P-3m1で記述される層状構造を有する $Li_xMnO_2$ であることを特徴とする請求項9記載の製造方法。

【請求項13】 電気接続が間欠あるいは連続であることを特徴とする請求項1記載の製造方法。

【請求項14】 塩が該元素の水酸化物であることを特徴とする請求項1記載の製造方法。

【請求項15】 塩がリチウム水酸化物であることを特徴とする請求項14記載の製造方法。

【請求項16】 溶解した元素の濃度が電解液への該塩の追加の添加によって保持されることを特徴とする請求項1記載の製造方法。

【請求項17】 電解液のpHが電解液への該塩の追加の添加によって保持されることを特徴とする請求項1記載の製造方法。

【請求項18】 分離が溶媒中での第二の挿入化合物のすすぎとその後の化合物の乾燥から構成されていることを特徴とする請求項1記載の製造方法。

10 【請求項19】 溶媒がアルコールであることを特徴とする請求項18記載の製造方法。

【請求項20】 負極、非水電解液、および請求項1、4、5、8あるいは15記載の方法によって得られた第二の挿入化合物からなる正極から構成されていることを特徴とする非水電解液電池。

【請求項21】 負極、非水電解液、および請求項10、11あるいは12記載の方法によって得られた第二の挿入化合物からなる正極から構成されていることを特徴とする非水電解液電池。

20 【請求項22】 リチウム、リチウム合金、炭素質挿入化合物および他の挿入化合物から選ばれる負極、非水電解液、および請求項10、11あるいは12記載の方法によって得られた第二の挿入化合物からなる正極から構成されていることを特徴とする非水電解液電池。

【請求項23】 リチウム、リチウム合金、炭素質挿入化合物および他の挿入化合物から選ばれる負極、非水溶媒の混合物中にリチウム塩を溶解した非水電解液、および請求項10、11あるいは12記載の方法によって得られた第二の挿入化合物からなる正極から構成されていることを特徴とする非水電解液電池。

30 【請求項24】 リチウム、リチウム合金、炭素質挿入化合物および他の挿入化合物から選ばれる負極、非水溶媒の混合物中に溶解した $LiClO_4$ からなる非水電解液、および請求項10、11あるいは12記載の方法によって得られた第二の挿入化合物からなる正極から構成されていることを特徴とする非水電解液電池。

【請求項25】 リチウム、リチウム合金、炭素質挿入化合物および他の挿入化合物から選ばれる負極、ジメチルカーボネート、プロピオンカーボネートおよびエチレンカーボネート溶媒の混合物中に溶解した $LiClO_4$ からなる非水電解液、および請求項10、11あるいは12記載の方法によって得られた第二の挿入化合物からなる正極から構成されていることを特徴とする非水電解液電池。

【請求項26】 リチウムマンガン酸化物物質は、 $Li_xMnO_2$ 、ただしxは $0.5 < x \leq 約1$ で表される式を有し、空間群P-3m1で記述される層状構造を有していることを特徴とするリチウムマンガン酸化物物質。

50 【請求項27】 xは約1であり、層状構造の格子定数はおおよそ $a = 3.321 \text{ \AA}$ 、 $c = 4.736 \text{ \AA}$ であるこ

## 3

とを特徴とする請求項26記載の物質。

【請求項28】 負極、非水電解液、および請求項26記載のリチウムマンガ酸化物からなる正極から構成されていることを特徴とする非水電解液電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、挿入化合物の製造方法に関し、とくに再充電可能非水電解液電池の電極として有用なリチウム化遷移金属酸化物の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】化合物のホスト構造中へ元素、分子あるいは他の種々の物質が挿入され、ホストの構造の不可逆的な変化を伴うことなく再び除去される化合物が挿入化合物として定義されている。このように、ホスト構造は試料の挿入によって変化させられるが、元の構造は試料の除去の後には保持される。一般的に、挿入に先だって生じるホスト構造のたゞわずかな変化はもはや可逆でないが、可逆の相変換について多くの例が文献に示されている。

【0003】挿入化合物はイオン交換体としての使用のような種々の応用に役に立っていることがわかったが、それらは特に再充電可能非水電解液電池での使用に適当である。リチウムを挿入したこれらのいくつかの化合物の優秀な可逆性は、リチウム再充電可能電池での電極としての使用をとて魅力的にする。ソニーエナジテックおよびエイティバッテリーの2製造業者は、正極および負極電極がリチウムの挿入化合物である商業上入手することができるリチウムイオン型電池を製造している。それぞれの電池において、正極はリチウムコバルト酸化物からなる化合物で、負極は炭素質の材料である。

【0004】典型的には、リチウムイオン型電池はいくぶん水蒸気に敏感である成分を用いて組み立てられているが、他方、空気中では安定である。このように、電池は最も悪い状態でも乾燥した空気中において経済的に組み立てられることができる。空気中で安定した電極の材料を選ぶことはそれ故に重要である。リチウム化した炭素質の物質の負極は空気中で安定していないので、電池は一般には完全に放電した状態で作られ、電池でのすべてのリチウムは正極に存在することとなる。望ましい正極材料はそれ故に、挿入されたリチウムの最大の可能な量がある。望ましい正極材料はそれ故に、空気中で安定である挿入されたリチウムの最大量を有するものである。さらに、正極材料はむしろ、可逆に除去されて、再挿入されるリチウムの最大量を与え、最大の電池の容量を与えるものが選ばれる。

【0005】多くのリチウムの遷移金属の酸化物からなる化合物はリチウムイオン電池において正極として使われる。 $\text{LiCoO}_2$  (ソニーエナジテック社の製品で使用され、Goodenoughの米国特許第4, 30

## 4

2, 518号に記述されている)とともに、他の可能な化合物は $\text{LiNiO}_2$  (前述の米国特許でまた記述)、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (米国特許第4, 507, 371号に記述) および、他のリチウムマンガ酸化物からなる化合物を含んでいる。コバルトは、相対的に希有な物質であるので、 $\text{LiCoO}_2$  は後者の2種類の化合物と比較して相対的に高価である。CoとNiを共に包含する化合物は、発ガン性物質であると考えられ、それ故に厳しい取り扱いが要求され、とくに風媒性の粒子の水準において考慮されている。リチウムマンガ酸化物は毒性は少なく、また相対的に安価である。これらの理由のために、他の性能の要求が維持されることができれば、そのような酸化物は商業上のリチウムイオン型電池で好まれる。

【0006】リチウムイオン型電池での使用のための他の魅力的な $\text{Li-Mn-O}$ 化合物は $\gamma\text{-MnO}_2$ 型の構造を有する $\text{Li}_x\text{MnO}_2$  であり、 $x$ はおおよそ0と1の間の数字である。 $\text{Li}_x\text{MnO}_2$ 化合物は、ただ $x$ がおおよそ0.33と0.43の間の数字であるものが、適当な前駆物質の材料 (米国特許第4, 959, 282号を参照) から合成されることができる。さらに、リチウムは挿入され、そして282号の特許で記述されたように電気化学的に、可逆的に除去されることができる。リチウムイオン型電池で考慮された他の $\text{Li-Mn-O}$ 化合物は、M. M. Thackeray等のJ. Electrochem. Soc., 137, 769 (1990) に記述されている $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ および $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$  を含んでいる。

【0007】一つの $\text{Li-Mn-O}$ 化合物は $\text{Li}_2\text{MnO}_2$ を示し、空間群 $P-3m1$ によって記述された層状構造を持っているものとして存在することが知られている。この化合物の格子定数は、 $a=3.195\text{\AA}$ および $c=5.303\text{\AA}$ である (W. I. W. David等のRevue de Chimie Minerale, 20, 636の(1983))。しかしながら、リチウムが、電気化学的に、または他の方法によって、 $\text{Li}_2\text{MnO}_2$ からの除去ができること、あるいは、その様な除去が起こった際にホスト構造にいかなる変化も起こらないことについては文献には記述されていない。

【0008】リチウムイオン型電池の作動する容量を高めるために、可能であれば、付加的なリチウムを電池の組立より先に化学的方法によって正極の材料に挿入することが望ましく考慮された。例えば、スピネルの構造で $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ は、 $\text{LiI}$ を含む反応を使うことで $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ の化学量論まで可逆にリチウム化することが、米国特許第5, 196, 279号に記述されている。しかしながら、ヨウ素化合物は非常に腐食性であり、大量生産の工程を考慮するときには問題となる。 $\gamma\text{-MnO}_2$ 構造での $\text{Li}_x\text{MnO}_2$ は同様のプロセスの使用によって更に $\text{Li}_1\text{MnO}_2$ にリチウム化される。後者の化合

## 5

物の使用は、従来の構造のリチウムイオン型電池において、非常に高い容量を提供する。

【0009】従来の挿入化合物をさらにリチウム化する代替の方法は、リチウムの電気化学的な挿入である。これは、出発物質の挿入化合物の電気化学のプロセス（あるいはリチウム化）によって行われる。負極としてのリチウム金属、正極としての出発の挿入化合物、およびリチウム塩を含んだ適当な非水電解液、調整された電池の放電の結果、出発の挿入化合物の更なるリチウム化が行われる。しかしながら、そのようなプロセスは、反応性の高いリチウム金属を使用した工程があるので、生産規模では妨げられる。

【0010】一般的にリチウム遷移金属酸化物は空气中で安定しない。ただ、リチウムの原子が十分に強くホストに結合した場合には、それらは空气中の水蒸気、酸素、あるいは二酸化炭素に対して反応しないと考えられる。リチウム遷移金属の酸化物でのリチウム原子の結合エネルギーの直接的な尺度は、非水電池でのリチウム金属に関しての該酸化物の電圧である。経験的に、それは J. R. Dahn 等の J. Electrochem Soc., 138, 2207 (1991) によって決定されており、リチウム挿入化合物は、該化合物のリチウムに対する電圧が  $3.3 \pm 0.2$  V よりも大きい場合には実際上空气中で安定である。LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> は、リチウムに対して 2.8 V に近似した値では、空气中の湿気さえも反応し、LiOH および Li<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub> を作る。同様に、 $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> 型の構造を持っている Li<sub>1</sub>MnO<sub>2</sub> は空气中の湿気と反応する。このような正極物質でリチウムイオン電池を製造することは可能であるが、事実上受容することができる水準に空气中での反応を最小限度にするような特別な取り扱いおよび貯蔵方法が要求される。一般に、これらの化合物の水性環境への暴露の結果、水とリチウムとの反応によって深刻な悪化が生じるものと考えられる。

## 【0011】

【課題を解決するための手段】この発明は第二の挿入化合物を作ることができる第一の挿入化合物にある量の元素を挿入することによって挿入化合物を製造する方法に関係し、以下の方法から構成されている：(a) 作用電極の集電体、対極、塩基性の水性電解液、該元素の塩が水中に溶解した電解液であって、その電解液に溶解した元素の濃度が出発の濃度であり、pH が出発 pH である電解槽を準備すること；(b) 該第一の挿入化合物が作用電極集電体と電気的に接触し作用電極を形成する；

(c) 該電解槽に通電し、電子と該元素のイオンが作用電極に供給される；(d) 出発濃度および零よりも大きな最終の濃度の間の濃度に電解液中の元素の濃度を維持し；(e) 出発 pH および最終の pH の間に電解液の pH を維持する；最終の pH は、H<sup>+</sup> の濃度の次数、もしくは該最終の濃度よりも小さい値であり、そして (f)

## 6

挿入の完了の後に第二の挿入化合物を分離する。

【0012】元素はアルカリ金属かアルカリ土類金属であることがあり得る。電解液中の溶解した元素の最終濃度は約  $10^{-4}$  個モル/リットルである。電解液の最終の pH は 7 よりも大きくすることができる。とくに、最終の pH は 10 よりも大きくすることができる。最初の挿入化合物はリチウム挿入化合物であり、リチウムの遷移金属酸化物かリチウムマンガン酸化物であることがあり得る。元素はリチウムであることがあり得、最初の挿入化合物はスピネル型 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> リチウム挿入化合物であり、第二の挿入化合物は Li<sub>x</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> であり、ここで  $x$  は  $1 < x \leq 2$  であり得る。

【0013】元素はリチウムであることがあり得、最初の挿入の化合物は  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> 構造を持っている Li<sub>y</sub>MnO<sub>2</sub> であり得、 $y$  は、0.2 と 4.5 の数であり、第二の挿入化合物は、Li<sub>x</sub>MnO<sub>2</sub> であり得、 $x$  は  $y < x \leq$  約 1 の数である。第二の挿入化合物は、空間群 P-3m1 によって記述された層状構造を持つことができるものである。

【0014】電気接続は、間欠的あるいは連続的であり得る。その塩は該元素の水酸化物であることがあり得る。溶解された元素の濃度は、該塩のより以上の添加によって維持されることができる。電解液の pH はより以上の塩の添加によって維持されることができる。溶剤での第二の挿入化合物をすすぎ、およびその後の化合物の乾燥によって分離が行われる。溶剤はアルコールであることがあり得る。

【0015】この発明は、また非水電解液電池の負極、非水電解液および、記述された方法による第二の挿入化合物からなる正極に関するものである。この発明は、負極、非水電解液および、記述された方法によって得られた第二の挿入化合物からなる正極からなる非水電解液電池である。負極は、リチウム、リチウムの合金、炭素質の挿入化合物および他の挿入化合物からなる群から選ばれることができる。非水電解液は、非水溶媒の混合物に溶解したリチウム塩、LiClO<sub>4</sub> が溶解した非水溶媒の混合物、あるいは LiClO<sub>4</sub> が溶解したジメチルカーボネート (DMC)、プロピレンカーボネート (PC) およびエチレンカーボネート (EC) の混合物である。

【0016】この発明はまた、Li<sub>x</sub>MnO<sub>2</sub> で示される式で表されるリチウムマンガン酸化物に関係し、ここで、 $0.5 < x \leq$  約 1 であり、空間群 P-3m1 によって記述された層状構造を持っている。また、 $x$  は約 1 で、層状構造の格子定数はほぼ  $a = 3.321$  Å、 $c = 4.736$  Å であることができる。この発明は、負極、非水電解液、およびこの発明のリチウムマンガン酸化物から構成される正極から構成される非水電解液電池を含む。

【0017】



【実施例】本発明の方法は、水中で安定していない挿入化合物それ自身を水溶液中において電気化学的に製造するために熱力学の原理を適合させたものである。これらの原理は、挿入化合物に挿入された元素の安定性は、水溶液での元素のイオン濃度および該溶液のpHに關係するものである。この発明の方法は、第一の挿入化合物に元素の所定量を挿入し、水中において安定でない第二の挿入化合物をそれ自身を製造する水性電解装置を使用している。しかしながら、挿入される元素のイオンの濃度が零より大きな適当な最終濃度であって、 $H^+$  の濃度が最終の濃度よりも非常に小さい適当な最終pHにあれば、工程の後には第二の挿入化合物は水性電解液で安定におかれる（ここで、「非常に小さい」は、次数あるいは大きさを意味する）。最初に、その中で第一の挿入化合物が安定している元素の適当な塩の充分な量の電解液が準備される。充電中は、元素のイオン濃度は、出発濃度と最終濃度の間に維持され、製造された中間の挿入化合物は電解液中で安定している。同様に、電解液のpHが最初のpHと最終のpHの間に維持される。挿入工程が完了のあとに、第二の挿入化合物は水性の電解液から分離される。挿入される元素はアルカリ金属（すなわちLi、Na、K、Rb、CsおよびFr）か、アルカリ土類金属（すなわちCa、Sr、BaおよびRa）の群から選ばれることができる。

【0018】本発明の方法は、実際には水性の電解液中の溶解した元素の最終濃度は約 $10^{-4}$ 個モル/リットルの場合に効果的であり得る。同様に、本発明の方法は、実際には、水性電解液の最終のpHは10よりも大きくすることが効果的であり得る。第一の挿入化合物はリチウムの挿入化合物であることがあり得る。特に、第一の挿入化合物はリチウム遷移金属酸化物であることがあり得、さらに以下の例で示すリチウムのマンガン酸化物からなる1種の化合物であり得る。

【0019】本発明の方法を使ういくつかの異なったりチウムマンガン酸化物がこれらの実施例で準備された。 $Li_xMn_2O_4$ （ただし $1 < x \leq 2$ である。）は、第一の挿入化合物として $LiMn_2O_4$ を用いて製造された。また、第一の挿入化合物として $\gamma-MnO_2$ 構造の $Li_yMnO_2$ と挿入される元素としてリチウムを使用して、それ以上にリチウム化した $Li_xMn_2O_4$ （ただし、 $y < x \leq 1$ ）が製造される。最後に、それはこれまで知られていない $Li-Mn-O$ が空間群P-3m1によって記述された層状構造を有する $LiMnO_2$ が、本発明の方法を使用することによって $Li_yMnO_2$ から得られることが示されている。

【0020】本発明の方法に使用する電気化学装置は、作用電極の集電体、対極および水性の電解液を有している。電気接続は、作用電極の集電体と第一の挿入化合物の間で間欠的もしくは連続的に行われる。むしろ好ましくは、水性電解液で使われた塩は挿入される元素の水酸

化物である。このように、さらに挿入化合物をリチウム化するために好ましい塩は $LiOH$ である。電気化学的挿入工程の間に、水性電解液中の塩は消費される。溶解した元素の濃度およびpHの両者を維持するために、消費された塩に相当する追加の塩が加えられる。挿入が完了の後に第二の挿入化合物を単離させるための一手段は、適当な溶剤の混合物ですすぎ、その後は乾燥させることである。水中で安定していない挿入化合物は単離の間はアルコールで充分に安定している。このようなアルコールはすすぎ用の溶剤として使用されることができ

【0021】本発明の方法によって準備された挿入化合物は非水電解液電池における正極の成分として使われる。非水電解液リチウム電池のための負極はリチウムの金属、リチウムの合金、炭素質の挿入化合物か、他の挿入化合物であることがあり得る。非水電解液リチウム電池で使われた電解液は非水溶媒の混合物に溶解したりチウムの塩から構成される。以下の実施例で示すように、動作する非水電解液リチウム電池は、 $LiClO_4$  塩、ジメチルカーボネート（DMC）、プロピレンカーボネート（PC）およびエチレンカーボネート（EC）の混合溶剤からなっている。

【0022】 $Li_xMnO_2$ で示され、 $x$ が $0.5 < x \leq 1$ であるリチウムマンガン酸化物材料が本発明を用いることによって発見された。その材料は、空間群P-3m1によって記述された層状構造を持っている。その材料の層状構造の格子定数は、 $x$ が約1の時には、ほぼ $a = 3.321 \text{ \AA}$ 、 $c = 4.730 \text{ \AA}$ である。あらゆる方法によって得られた、その様な物質は非水電解液電池での正極の成分として使われる。

【0023】本発明の方法は種々の電気化学的装置を使用することによって実行される。このような装置の一例は、図1の水性電解槽で示される。該電解槽は、作用電極集電体1、それと連続的な導電接続を形成し作用電極としての機能を果たす粉末状の第一の挿入化合物2から成っている。また、対極3、過剰な量の適当な電解液4、および電解槽5から成っている。電源装置6は電流の流れを発生させる手段として使われる。所望の出発あるいは第一の挿入化合物、最終のあるいは第二の挿入化合物が与えられたとき、適当な電解液が準備される。工程の中では、塩の濃度と電解液のpHは、挿入化合物が製造され、電解液中で安定に存在している水準に保持されるべきである。一般的に、最初に塩の濃度およびpHは、最終的に希望する製品が安定に存在する水準に保持される。

【0024】電流は、電解槽に通電するための電源装置を使うことによって通電が開始される。これは、挿入化合物に元素7のイオンの挿入は、それぞれの電解液の溶液および外部の回路を経て、作用電極に対する電子8の流れによって行われる。元素の所望の量が挿入されるま

でに通電が行われる。この工程の間に、元素がイオンとして固体の挿入化合物に挿入され、電解液中の塩が消費される。

【0025】通電中、塩の濃度および電解液のpHは、得られた挿入化合物が電解液中で安定に存在している水準に維持されなければならない。記述されたこのようなバッチ操作では、操作中に補充の必要がないそれぞれの適当な水準に保持するために、元素の過剰なイオンおよび $[\text{OH}^-]$ が用いられる。この具体例では、操作の進行と共に両物質の濃度の減少が起こる。逆に、元素のイ

オンの濃度および $[\text{OH}^-]$ は、操作が行われる間に挿入化合物が電解液中で安定に存在するためには、増大させられることが必要であるかもしれない。一般に、産業規模の操作では、電気化学反応の間に両方の物質の補充が必要である。このように、操作を通じた所定の濃度での両方の物質の濃度を維持することはより簡単である。

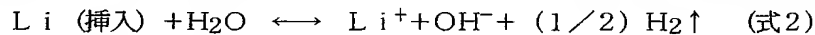
【0026】この操作では、2種以上の塩が用いられるであろう、1種は元素のイオンの補給であり、他方はpHの保持である。しかしながら、好ましい選択は、挿入されるための元素の水酸化物のみの使用である。その場合

には、元素のイオンの濃度とpHは関係する。電解液のpHの簡単な測定は、この両者の指標として使用され、この測定は操作の調整に使用されることができる。

【0027】本発明の操作の潜在的に魅力的な使用は電解二酸化マンガン(EMD)のリチウム化にある。リチウム化したEMDはリチウム電池のための優秀な3Vの正極の材料である。EMDの製造では、酸性浴中においてチタン電極上へ、 $\text{MnO}_2$ が析出する。このように、

$$V = - (1/e) (\mu^{\text{int}}_{\text{Li}} - \mu^0_{\text{Li}}) \quad (\text{式1})$$

ここで、 $\mu^0_{\text{Li}}$ は、Li金属のLiの化学ポテンシャルである。化合物が中性のpHの水中にあり、それは水に対して非常に多量の化合物があり、 $\mu^{\text{int}}_{\text{Li}}$ は変化しな



おそらくは、 $\text{H}_2$ の小さい気泡は化合物の表面上に形成され、 $\text{H}_2$ は標準状態で近似的に1気圧である。それ故

$$\mu^{\text{int}}_{\text{Li}} + \mu^0_{\text{H}_2\text{O}} = \mu_{\text{OH}^-} + \mu_{\text{Li}^+} + (1/2) \mu^0_{\text{H}_2} \quad (\text{式3})$$

電荷保存が要求し、すなわち

$$[\text{Li}^+] + [\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$$

ここで $[\text{Li}^+]$ は、モル/リットルの $\text{Li}^+$ 濃度である。充分なリチウムが水と反応すると、溶液は強い塩基

$$[\text{Li}^+] = [\text{OH}^-]$$

が得られる。溶液中での $\text{OH}^-$ および $\text{Li}^+$ の化学ポテンシャルは、ネルンストの式による濃度に依存する。

$$\mu_{\text{Li}^+} = \mu^0_{\text{Li}^+} + kT \ln [\text{Li}^+] \quad (\text{式5a})$$

$$\mu_{\text{OH}^-} = \mu^0_{\text{OH}^-} + kT \ln [\text{OH}^-] \quad (\text{式5b})$$

ここで、 $\mu^0_{\text{Li}^+}$ および $\mu^0_{\text{OH}^-}$ は、それぞれ1モル溶液での $\text{Li}^+$ および $\text{OH}^-$ の化学ポテンシャルであり、kはボ

$$2kT \ln [\text{OH}^-] = \mu^{\text{int}}_{\text{Li}} + \mu^0_{\text{H}_2\text{O}} - \mu^0_{\text{Li}^+} + (1/2) \mu^0_{\text{H}_2} \quad (\text{式6})$$

【0034】定義では、

$$\text{pH} = -\log_{10} [\text{H}^+]$$

発明の方法の作用電極は、最初の挿入化合物を準備する際に自然に準備される。めっきされた電極はそのときすすがれるかもしれない。所望の場合には加熱され、LiOHの溶液を浸し、発明の方法を使用してリチウム化される。

【0028】本発明の方法の他の好ましい具体化は、当業者には明かであろう。例えば、電気学装置では、挿入化合物の外部にある作用電極を減少させる構成が考慮される必要がある。その様な構成は、流通型電解槽、貯槽自身が作用電極集電体として作用する攪拌される貯槽、あるいは作用電極集電体と間欠的に接触する挿入化合物である。

【0029】安定性を維持するための塩の濃度およびpHの水準は、ホスト挿入化合物における挿入された物質の化学ポテンシャルの関数である。これらの水準は、経験的に決定されることができる。しかしながら、発明者はまたこれらの水準が熱力学の原理を使うことによって大まかに決定されることができると考えている。学説によって縛られないで、なぜ挿入化合物が水中において安定でなく、ある種の水溶液で安定であり、そしてまた、挿入化合物の安定性に要求される条件が溶液中の元素のイオン濃度および $[\text{OH}^-]$ において示されるかを説明するために発明者は以下の議論を提供する。

【0030】最初に、水中でのリチウム挿入化合物の安定性が考慮される。与えられた挿入化合物が含むリチウム、すなわちLiは化学ポテンシャル、 $\mu^{\text{int}}_{\text{Li}}$ を有しており、リチウム金属に関する電圧と一致する

い。そこで可能なのは、挿入化合物のLiの水との反応である。

【0031】平衡では、以下の反応が起こる。:

に、平衡では、

$$[\text{Li}^+] \gg [\text{H}^+]$$

【0032】そして、近似的には、

【0033】

$$(\text{式5a})$$

$$(\text{式5b})$$

ルツマン定数で、Tはケルビン温度である。式3、4、5aおよび5bを結合し次の式6が得られる。

そしてさらに、水溶液に対しては、 $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$ である。

【0035】それ故に、

$$\log_{10} [\text{OH}^-] = \text{pH} - 14$$

(式7)

式7を式6に代入し、次の式が得られる。

$$0.118 \text{ pH} = 1.657 + \mu^{\text{int}}_{\text{Li}} + \mu^0_{\text{H}_2\text{O}} - \mu^0_{\text{Li}^+} - (1/2) \mu^0_{\text{H}_2} \quad (\text{式8})$$

ここで、25℃で  $kT = 0.0257 \text{ eV/原子}$  が代入された。すべての項の単位は、電子ボルトである。式8における化学ポテンシャルの項は、容易に熱力学の数表（例えば、'Handbook of Chemistry and Physics' CRC出版）から得られる。

【0036】式1を使用すれば、

$$\mu^{\text{int}}_{\text{Li}} = \mu^0_{\text{Li}} - eV$$

この式を式8に代入して

$$\mu^0_{\text{Li}} + \mu^0_{\text{H}_2\text{O}} - \mu^0_{\text{OH}^-} - \mu^0_{\text{Li}^+} - (1/2) \mu^0_{\text{H}_2}$$

この項は以下の反応の部分モル自由エネルギーの変化であり負である。

$$V = 3.885 - 0.118 \text{ pH} \quad (\text{ボルト})$$

(式9)

式9は、水で安定しないリチウム挿入化合物を示しており、リチウム金属に対する電圧Vを有しており、水中に置かれたときは、式の解によって与えられる大まかな平衡のpHまで反応をするであろう。

【0038】表1は、いくつかのpHでの式9の解を示したものである。

表1

V	pH
2.228	14
2.346	13
2.464	13
2.582	11
2.700	10
2.818	9

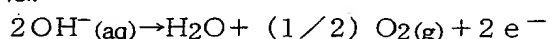
【0039】それ故に、 $\gamma\text{-MnO}_2$ 構造の  $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$  あるいは  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  のような化合物は、約2.8 Vを有しており、約10よりも大きなpHでは  $\text{LiOH}$  の水性溶液中で安定であることができる。  $[\text{Li}^+] =$

$$V = 3.885 - 0.118 \times \text{pH} - (kT/e) \times \ln(1 - [\text{M}^+] / [\text{OH}^-])$$

付加的な項（式9と比較されたとき）は、  $[\text{M}^+] <$

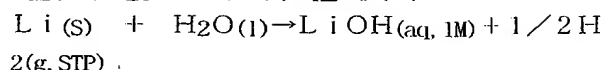
$[\text{OH}^-]$  であり、特定のpHでの安定性に必要な電圧の増加の結果から、正であることは明白である。このように、  $[\text{Li}^+]$  がおよそ  $[\text{OH}^-]$  に等しくない場合には、水溶液中でのリチウム挿入化合物の安定性は  $[\text{Li}^+]$  および  $[\text{OH}^-]$  の両方の関数である。

【0041】それ故に、本発明の方法が考慮される。図1に示したような発明の方法では、対極で起こる反応は、



(+0.401 V 対標準水素電極、すなわち SHE)

作用電極では、2種の反応過程が起こり、第一の過程は、所望の反応である



自由エネルギーの変化は  $51.23 \text{ Kcal/mole}$ 、あるいは  $2.228 \text{ eV/原子}$  である。

【0037】式8に代入すると、

$$0.118 \text{ pH} = 1.657 - eV + 2.228$$

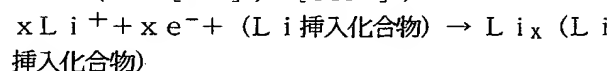
あるいは、

$$eV = 3.885 - 0.118 \text{ pH} \quad (\text{電子ボルト})$$

eによって割算をすると以下の結果が得られる。

$[\text{OH}^-]$  であるので、これは、リチウムイオンの濃度が  $10^{-4}$ /リットルよりも大きい場合の安定性と一致する。もっと低いpHあるいはイオンの濃度では、式4による近似は有効ではない。しかしながら、イオンの濃度が零よりも大きく、pHが  $[\text{H}^+] \ll [\text{Li}^+]$  の場合には、純水によって得られるものに比べて大きな安定性が得られる（注意、式2は、高い  $\text{LiOH}$  濃度および高い  $\text{H}_2$  圧力では、水溶液中での固体でのLiの挿入を引き起こす。しかしながら、高い水素の圧力の使用は安全問題の結果として実用的でない。本発明の方法はこの問題を避けている。）。

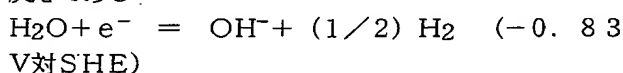
【0040】前述の理論を使用すれば、おおよその試算は、  $[\text{Li}^+]$  と  $[\text{OH}^-]$  の濃度がほぼ等しい状態でのリチウム金属に関して知られた電圧はリチウムの挿入化合物の安定性を維持するように要求されたpHの水準が与えられる。リチウムの挿入化合物が  $\text{M}^+\text{OH}^-$  で示される異なった塩の塩基性の溶液中に置かれる場合には、同様の式が導かれる。



$$(V(x) - 3.04 \text{ V 対 SHE})$$

ここで、  $V(x)$  は、  $\text{Li}_x(\text{Liの挿入化合物})$  のリチウム金属Liに対する電圧であり、3.04 VはSHEに対する  $\text{Li} \rightarrow \text{Li}^+ + e^-$  で表される標準電極電位である（例えば、'Handbook of Chemistry and Physics' CRC出版）。

【0042】第二の反応過程は作用電極での水素の発生反応である。



$V(x)$  は、およそ2.3 Vよりも大きく、電流密度が

適切に選ばれればリチウム挿入が起こる。

【0043】図2は、本発明の電気化学的操作で起こる機構と標準水素電極に対する電圧（25℃での1M  $\text{LiOH}$ の電解液を用いた場合）を説明する図である。 $\text{Li}$ はリチウム挿入化合物へ組み入れられるので、水性電解液の電解装置の電圧は、特定の化合物には $V(x)$ の経過を示す。示された物質は、加えられた実質的な量の $\text{Li}$ には、 $V(x) = \text{一定} = 2.8\text{V}$ を示し、続いて、残存する $\text{Li}$ に対して $V(x) = \text{一定} = 2.2\text{V}$ を示す。最初に、電解装置において電流が流れ、 $\text{Li}$ はリチウム挿入化合物に挿入され、 $\text{Li}_x$ （リチウム挿入化合物）を形成する。一度2.8Vのプラトーを示す容量は消失し、電圧はSHEに対して $-0.83\text{V}$ あるいは $\text{Li}$ 金属に対して2.22Vの近傍に低下し、水素発生が起こる。

【0044】作用電極での水素発生は、発明の操作による挿入化合物に対して有害でなく、受容することができ、高い電流密度での電気化学装置の運転も望ましいものである。これは、電極の表面での水素発生の結果、挿入が起こる電極の後部とで作用電極を横切って大きな過電圧を発生させるものと期待される。他方では、リチウムに対して2.3あるいは2.4V以上の容量を示す、ちょうど水素発生点あるいは開始前の挿入化合物に限定し、可燃性の水素発生は避けるべきである。この場合には、過電圧が大きにならないように電解装置の電流密度を制限することが重要である。

【0045】このように、前述の議論は何故水中で安定でないリチウム挿入化合物がある水性の溶液で安定しているかの説明を提供している。また、その原理ではリチウム挿入化合物を製造することにおいて使用する発明の方法に要求される条件とともに、これが可能な程度を大まかに決定することが示されている。当業者は、同様な原理が他の水中で安定でないアルカリ金属の挿入化合物にも同様な条件の元で適用されることがわかるであろう。さらに、基礎的な原理はアルカリ土類金属の挿入化合物に適用されることも期待されることができる。それ故に、中性の水中では単独では安定しないアルカリ金属またはアルカリ土類金属の挿入化合物の準備をするために発明の方法を使用する可能性がある。

【0046】発明の方法を使用して得られた化合物は、リチウムイオン電池での正極の材料として実質的な使用を見いだすであろう。発明の方法によって準備された正極の材料を使う種々の電池の具体化が可能である。リチウム金属の負極を用いる小規模の実験用電池は以下の実施例で記述されている。リチウムイオン型電池の好ましい構造は、商業上入手することができる螺旋状に巻かれた電池を示す図3の断面図において示されている。ゼリーロール14は、正極箔（図示しない）、負極箔（図示しない）、セパレータとして作用する2枚の微多孔性のポリオレフィン薄膜（図示しない）を螺旋状に巻かれて

製造される。

【0047】正極箔は、本発明の方法を使用して製造した粉末化したリチウム挿入化合物の混合物、おそらくは所望の他の粉末の正極物質、結合剤、および導電性希釈剤をアルミニウム箔上に塗布することによって製造される（この発明において好ましい正極材料は、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、ただし $1 < x < 2$ ）。典型的には、塗布の方法は、第一に結合剤を適当な液体の担体に溶解することである。それから、この溶液に他の固体の成分を加えてスラリーが準備される。それからスラリーは、基体の箔上に一様に塗布される。その後、担体の溶剤は蒸発させられてしまう。しばしば、アルミニウム箔の基体の両面はこの方法で覆われ、続いて正極の箔はカレンダー処理される。

【0048】負極箔は、正極の物質に代えて粉末の炭素質の物質（部分的に黒鉛化した炭素か黒鉛のいずれか）を使用し、アルミニウムに代えて薄い銅箔を使用したことを除いて同様に準備された。負極箔は、負極箔が常に正極箔の反対にあるように、負極箔は正極箔よりも典型的にわずかに広い。この特徴は、正極上縁23、正極下縁24、負極の上縁22、および負極の下縁25として、図3において説明される。

【0049】ゼリーロール14は従来の電池缶に挿入される。ヘッダー11およびガスケット20は電池26を密封するために使用される。ヘッダーはもし望まれるならば、安全装置を含んでも良い。安全弁と圧力で作動する遮断装置を組み合わされた装置が用いられてもよい。図3は、カナダの特許出願番号第2,099,657号で詳しく記述されているこのような装置を示す図である。さらに、正特性サーミスタ（PTC）が、電池の短絡電流を制限するためにヘッダに組み入れられても良い。ヘッダー11の外部表面は正の端子として、また缶13は負の端子として作用する。

【0050】適当な正極タブ15および負極タブ16は、内部の電極を外部端子に連結させている。適当な絶縁体12および17は、内部短絡の可能性を防止するために挿入される。電池を密封するためにヘッダー11を缶13にかしめる前に、ゼリーロール14の多孔空間を満たす電解液18が加えられる。

【0051】この分野における当業者は、構成材料の特性、望まれる性能、および安全性の要求に基づいて、数多くの材料が選ばれることを理解するであろう。発明の方法の使用は、この選択においてさらに柔軟性を高めるものであり、特定の特性を独立的に変化させるものと期待されている。一般的に、少なくとも電池の最初の再充電による電気的な調整段階は、電池組立工程にある。そして、電池の操作パラメータ（すなわち、電圧、電流および、温度限界）の設定を伴う適当な調整段階の決定は、この分野における当業者によって決定される。

【0052】本発明による電池において、他の構成ある

いは成分を用いることも可能である。たとえば、リチウムイオン電池を角柱形に構成することが望ましく、また可能と考えられる。他のリチウム挿入化合物を炭素質物質の代わりに負極材料に用いてもよい。さらに、Li金属やLi合金を負極材料として用いてもよい。以下の実施例の試験用のコイン型電池においては、小規模なLi金属からなる負極の具体例が述べられている。

【0053】Li-Mn-O化合物のこれまで知られていない相は、本発明の方法を使うことで発見された。この材料は $\text{Li}_x\text{MnO}_2$ によって記述されることができ、10 化合物であり、 $x$ はおおよそ0.5とおおよそ1の間の数である。その材料は空間群 $P-3m1$ によって記述される層状構造を持っている。以下の実施例で示されるように、リチウムは前述の範囲の $x$ 以上に電気化学的に挿入され、除去されることができ。そして、 $x$ が1に近似するとき、この材料の格子定数はおおよそ $a=3.321\text{ \AA}$ 、 $c=4.736\text{ \AA}$ である。このような物質の一つの可能な応用が非水電解液電池での正極の材料である。

【0054】実施例を以下に示し、本発明のいくつかの局面を説明するが、いかなる意味においても限定的なものとして解釈されるべきではない。これらの例で、図1で説明されるような水性の電解槽は本発明の方法のある態様を証明することに使われた。全ての場合に、リチウムマンガ氧化物(Li-Mn-O)粉末は第一の挿入化合物として用いられた。作用電極は2個の厚さ3mmのチタンの棒の間に、以下の方法によって該粉末を締め込むことによって作られた。その長さの下部の50mmに一定の距離を保持した約20個の直径2mmの孔が設けられた。最初に、Li-Mn-O粉末、Super Sカーボンブラック(Ensagriの商標)および、30 ポリ弗化ビニリデン(PVDF)をそれぞれ、重量で87、10、3を含む混合物からなるペーストがN-メチルピロリドン(NMP)溶剤を用いて作られた。そのペーストは、両方の電極上へ広げられ、良好な結合をするように孔の中に押し込められた。

【0055】電極には活性層が接触され、Ti-(Li-Mn-O)-Tiのサンドイッチを形成するように、互いに結合された。ペーストは、NMPを除去するために空气中で105℃の乾燥炉に組立体を置いて乾燥された。典型的な電極は4.0gのLi-Mn-Oの粉末と40 5cm×2.5cmの面積を持っていた。2本のチタン棒の間のLi-Mn-O層は、約4mmの厚みであった。

【0056】Ti棒および炭素の対極の間にはさまれたLi-Mn-O電極は、500mlのPyrex(コニング社商標名)製のビーカに70mmの深さに沈められ、ビーカはLucite(商標名)の蓋で覆われた。典型的には、電極間隔は25mmであった。ビーカは温度の制御された油浴中に置かれた。16℃~96℃の間の温度を設定することができた。電極は電流供給装置に

連結させられた。電解装置には3~4.0mAの電流が供給され、24時間から240時間まで合成が行われた。Li-Mn-O電極へ移動した電子の数は電流、Li-Mn-O量および電流の持続時間から計算された。

【0057】水性の電気化学反応のあと、Tiのサンドイッチの作用電極は分解されて、反応した粉末はアルコールですすぐれた。それから粉末は真空下で80℃と110℃の間で乾燥させられた。その粉末はX線回折によって分析され、粉末は実験用のコイン型電池によって評価された。X線回折の測定のためには、Philips社の銅ターゲットのX線管、回折線の分光器が使われた。X線データの定量的な解析には、Rietveld(J. Appl. Crystallography, 2, 65 (1969)) HillおよびHowardのバージョン(J. Appl. Crystallography, 18, 173 (1985))の粉末のソフトウェアが用いられた。すべてのX線測定は、空气中で粉末を使用して行われた。

【0058】試験用コイン型電池は、電気化学特性の決定に使われた。これらは、従来の2325型の装置を使用して、J. R. Dahn等による、Electrochimica Acta, 38, 1179, (1993)に記述されたアルゴンを満たしたグローブボックスで組み立てられた。図4はコイン型電池の分解斜視図を示している。電池容器および正負の端子を構成するステンレス鋼の蓋31および特別な耐酸化性の容器40から構成されている。密封と正負の端子をそれぞれ分離するために1個のガスケット32が用いられた。リチウム負極35、セパレータ36および正極37からなるスタックに、軟鋼製の板ばね33およびステンレス製板34によって機械的な圧力が加えられる。板ばねには、電池の密封の後に約15バールの圧力が印加されるものが適用される。125μmの厚さの金属箔がリチウム負極35として使われた。Celgard 2502(セラニーズ社商標)微多孔性のポリプロピレンのフィルムがセパレータ36として使われた。電解液38は容積でそれぞれ50/25/25の比率でのDMC、PCおよびECの溶媒の混合物に1M  $\text{LiClO}_4$ を溶解した溶液である。

【0059】正極37は、20μmの厚さのアルミニウム箔の基体に、Li-Mn-O粉末の処理された混合物、Super Sカーボンブラック(商標)導電性希釈剤、およびPVDF結合剤に付加的にエチレンプロピレンジエンモノマ(EPDM)を加えた結合剤の混合物を一様に塗布して製造された。これは、はじめに、Li-Mn-O粉末、カーボンブラック、およびPVDF混合物が、適当量の4%エチレンプロピレンジエンモノマ(EPDM)のシクロヘキサン溶液に加えられ、最終の乾燥した電極の量の3%がEPDMとなるようにした。過剰のシクロヘキサンがスラリーの粘度がシロップ

状となるように加えられ、ドクターブレードを用いて箔上に塗布された。シクロヘキサンは空气中で室温において蒸発させられた。乾燥のあと、電極はおよそ25バールの圧力で平板なプレートの間で圧縮された。1.2×1.2cmの大きさの正極37が精密な切断治具を用いて作られた。正極37は、それから質量が測定され、アルミニウム箔、EPDMおよびカーボンブラックの存在量を減算することによって活性なLi-Mn-O量が得られた。

【0060】コイン型電池は、試験前に30±1℃に温度調整され、±1%の電流安定度の定電流で充放電を行った。電流は、すべての試験において活性なLi-Mn-O量に対して2.8mA/gに調整された。データは、電池電圧の0.005V以上の変化の場合に記録された。

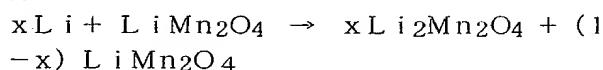
#### 【0061】実施例1

LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>はLi<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>および化学的に得られた2酸化マンガンから合成された。反応物の化学量論的量が24時間空气中で750℃で混合され、反応した。この材料の格子定数は8.246Åであり、文献値(M. M. Thackeray et al, J. Electrochem. Soc., 137, 769 (1990))と良い一致が見られる。4.0グラムのこの材料が、チタン棒の間に挟まれた水性電解装置の作用電極が作られた。電解液には、2.5M LiOHが使われた。20mAの電流が通電され、1個のマンガンに対して0.73個の電子が75℃の操作温度でLiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の電極に移行した。粉末は回収され、X線の回折によって調査された。図5は、測定パターンとLi<sub>2</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の計算結果を示し(Ohzuku et al, J. Electrochem. Soc., 137, 40 (19

90)による原子配置、格子定数および空間群)、測定と計算のパターンの相違を示している。得られた物質は、文献によるLi<sub>2</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>と明確に一致している。

#### 【0062】実施例2

実施例1のLi<sub>2</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>から得られた一連の4種の試料1、2、3および4が製造された。表2は、それぞれの試料の合成条件を示している。増加したマンガン当たりの電子の数も表2に示されている。図6のa～eは、出発物質と試料1～4のそれぞれの回折パターンを示している。LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>へのLiの挿入は2相の反応が進行する



単一相の化合物LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>およびLi<sub>2</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の特徴的な回折ピークは、それぞれ図6aおよび6cにおける1および2によって確認される。さらに実施例5で述べられた新規な相は、図6eにおける3によって確認される。

【0063】0.5e/Mn未満には、二つの相がX線の回折図で予想される。これは図6bにおける試料1で確認される。およそ0.5e/Mnでは、Li<sub>2</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>のみの形態であることが図において予想される。これは、図6cでは、試料2で確認される。0.5e/Mnよりも大きいと、水性の電池の電圧は低下し、水素の発生が始まる(図2を参照)。該新規な相を特徴づける回折ピークは、図6dおよび6eに表れる。表2に、実施例2に記載の物質のために使われた合成条件を示す。すべての場合において、出発の挿入化合物は、Li<sub>2</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>と水性の電解液は2.5MのLiOHであった。

#### 【0064】

##### 【表2】

試料番号	電流(mA)	温度(℃)	e/Mn	最終生成物	水素発生電位以上か?
1	3.0	17	0.31	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> とLi <sub>2</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	はい
2	20.0	90	0.63	Li <sub>2</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	いいえ
3	20.0	96	0.75	Li <sub>2</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> と新規相	いいえ
4	40.0	96	1.61	Li <sub>2</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> と新規相	いいえ

#### 【0065】実施例3

さらに、試料5には出発材料としてLiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>が使用

された。使われた水性電解液は1.0M LiOHであった。合成中の電流は2mAで合成の温度は17℃であ



った。この実施例では、提案された電池反応を確認し、電池の過電圧の原因を確認するために銀 塩化銀参照電極 (+0.222 V 対 SHE) が使われた。参照電極は、対極と作用電極のおおよそ中ほどに置かれた。図7aには、水性電解槽の電圧が移動した電子数/Mnの関数として描かれている(これは、炭素対極とチタン作用電極の間の電圧である)。図7bは、各電極の対SHEの電圧を示している(銀 塩化銀電極から得られた値を変換)。図2が示すように、炭素電極は過電圧を除いて対SHE +0.401 Vの近傍の電位とみられる。Li Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Li<sub>2</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の電圧の一定の部分は、Li (対SHE -0.24 V) に対して約2.8 Vとみられ、電解槽電圧は-0.64 Vとみられる。観測される電解槽電圧は、ほぼ-0.9 V (過電圧による) であり、おおよそ0.35 e/Mnと関連づけられるまで一定の値を示しており、その時点で水素発生が始まる-1.6 Vの近傍まで急速に減少する。定性的には、その挙動は図2から考えられるものに擬せられる。

【0066】さらに、試料4は、同様の方法でe/Mnが0.31に等しい値に移るまで、準備された。製造された物質のX線回折パターンは、Li<sub>2</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>とLi Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の二つの相を含むことを示している。試験用コイン型電池は、正極物質として試料4を使用して上記したように作られた。図8は、このLi/Li<sub>2</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の電池の電圧対容量を示している。電池は3.0 Vおよび4.2 Vの間の200 mAh/gの最初の再充電容量を示し、2.0 Vと4.2 Vの間で160 mAh/gのサイクル容量を示す。サイクル容量は、4 Vのプラトール上で100 mAh/gの近傍である。

#### 【0067】実施例4

$\gamma$ -MnO<sub>2</sub>構造のLi<sub>0.36</sub>MnO<sub>2</sub>は、化学量論量の電解二酸化マンガン(三井から入手のTAD#1(商標)等級)とLiOH・H<sub>2</sub>Oによって作られた。材料は米国特許第4,959,282号に記載のように完全に混合され、空気中で数時間350℃で加熱された。得られた製品のX線回折パターンは図9で示される。Li<sub>0.36</sub>MnO<sub>2</sub>の生成物は、水性の方法によってLiの更なる挿入のために前に記述したように作用電極の製造に使用される。水性の電解槽は、電解液として2.5 MのLiOHを使い、0.5 e/Mnの電荷移動を得るために16℃で3 mAの電流で操作された。生じる製品のX線の回折パターンは図10で示される。材料は、 $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>型の特有のX線回折パターンを示すが、しかしいくつかの格子定数が出発材料に比べて変化し、おそらくは挿入されたLiによって引き起こされたものである。

【0068】試験用のコイン型電池は正極の材料として、この例の得られた製品を使用して作られた。図11は、試験した複数サイクルの該電池の容量対電圧を示している。電池の最初の充電の間に、Liの約230 mAh/gが除かれて、次に約180 mAh/gの可逆のサ

イクルが得られる。

#### 【0069】実施例5

実施例4のように水性電解槽の電極が使われた。水性の電解槽は、2.5 M LiOHの電解液が使われ、28 mAの電流で75℃で操作された。0.98 e/Mnの電荷移動が成しとげられた。合成の終りには、電池電圧は図2の低いプラトールに一致し、そこでの水素の発生反応が電流を流している。製品のX線回折パターンは図12に示されている。そのパターンは図9で示されている出発物質のものに類似していない。その上、Braggのピークの位置は図6eで3と示されたピークのそれらと正確に一致する。

【0070】そのパターンは、格子定数がa=3.321 Åおよびc=4.736 Åである六角形の単位セルで索引をつけられる。Braggのピークの強さおよび位置は製造した材料がLiTiS<sub>2</sub>に一致した構造を有しているように見える(J. R. Dahn et al, Can. J. Phys., 58, 207 (1980))。

【0071】Mn(OH)<sub>2</sub>構造もまた、a=3.34 Åおよびc=4.68 Åの格子定数のLiTiS<sub>2</sub>に一致した構造を有している。これらの定数は、この例で得られた製品に非常に近いものである。しかしながら、実施例の材料の化学分析(高周波誘導結合プラズマの質量分析法を使用)は、Mn当たり0.87 Li原子を含むことを示している。さらに、Mn(OH)<sub>2</sub>がアルゴン中で約220℃で加熱されると、大きな質量の損失が起こり、MnOおよびH<sub>2</sub>Oに分解する。対比すると、この実施例の製品は、500℃までアルゴンで加熱された場合に、わずかな減量を示し、これはわずかな結合した水素を含んでいることが想像される。

【0072】このLi-Mn-O生成物は、水性の電解槽の電圧が図6で示される水素発生プラトールに到達したときに、スピネル型のLi<sub>2</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>から徐々に形成される。このLi-Mn-O相は、外見上はスピネル物質よりも $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>構造型の物質から早く生じる。試験用コイン型電池は、正極の材料としてのこの実施例の生成物を使用して作られた。図13はこの電池の電圧対容量の挙動を示している。Liは、4.0 Vまで約130 mAh/gまで抽出される。そして、その材料はまた可逆にリチウムを循環することができる。

【0073】前述の例は明確に、どのようにして発明の方法が非水リチウム電池での使用に適さないいくつかのLi-Mn-O化合物(ここまでは知られていない相のものも含む)を準備するために用いられることができるのかを示している。前記の開示で、本発明の実施にあたって、発明の趣旨や範囲から逸脱することなく、多くの変更や修正を行うことが可能であることは、上記の開示内容に照らして当業者には自明と思われる。

#### 【0074】

【発明の効果】リチウムイオン電池の正極として有用なリチウム挿入化合物を水性電解液中において、電気化学的に安定して製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 この発明の方法で使われた水性の電解槽を説明する図である。

【図2】 本発明の電気化学装置で起こる反応機構を標準水素電極に相対的な電圧で説明した図である。

【図3】 スパイラル状に巻かれたリチウムイオン電池の部分断面図を示す図である。

【図4】 コイン型の試験電池の分解斜視図を示す図である。

【図5】 実施例1の材料の実測と計算によるX線回折パターンを説明する図である。

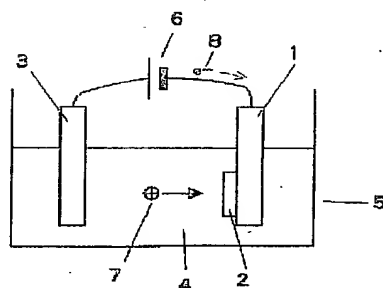
【図6】 実施例2の出発物質と試料1～6のX線回折パターンを説明する図である。

【図7】 実施例3における水性電解槽の電解槽電圧および個々の電極の対SHEに対する電圧を説明する図である。

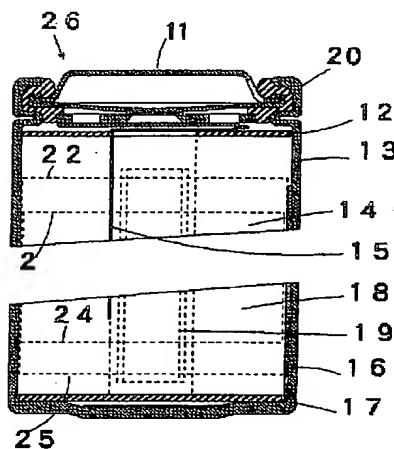
【図8】 実施例3のコイン型電池の電圧対容量を説明する図である。

【図9】 実施例4の出発物質である $\text{Li}_{0.36}\text{MnO}_2$

【図1】



【図3】



のX線回折パターンを説明する図である。

【図10】 実施例4の生成物質のX線回折パターンを説明する図である。

【図11】 実施例4のコイン型電池の電圧対容量を説明する図である。

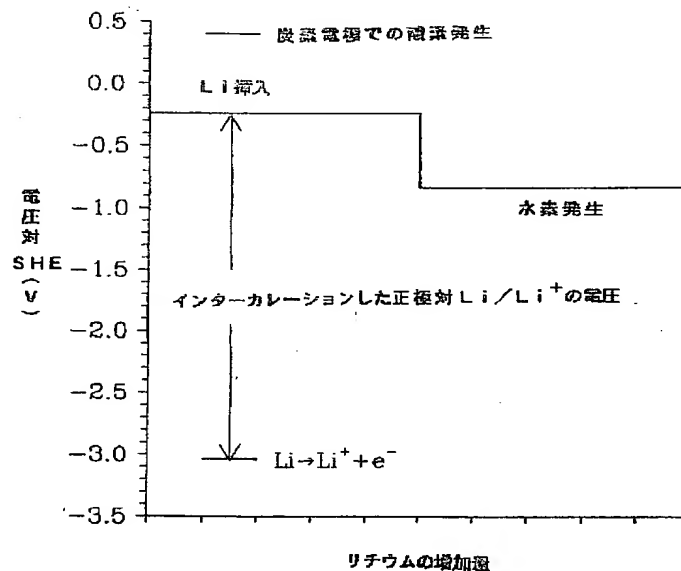
【図12】 実施例5の生成物質のX線回折パターンを説明する図である。

【図13】 実施例5のコイン型電池の電圧対容量を説明する図である。

10 【符号の説明】

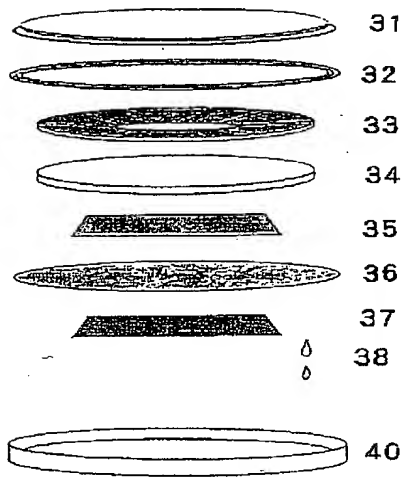
1…作用電極集電体、2…第一の挿入化合物、3…対極、4…電解液、5…電解槽、6…電源装置、7…元素、8…電子、11…ヘッダー、12…絶縁体、13…缶、14…ゼリーロール、15…正極タブ、16…負極タブ、17…絶縁体、18…電解液、20…ガスケット、22…負極の上縁、23…正極上縁、24…正極下縁、25…負極の下縁、26…電池、31…ステンレス鋼の蓋、32…ガスケット、33…軟鋼製の板状ばね、34…ステンレス製板、35…リチウム負極、36…セパレータ、37…正極、38…電解液、40…耐酸化性の容器

【図2】

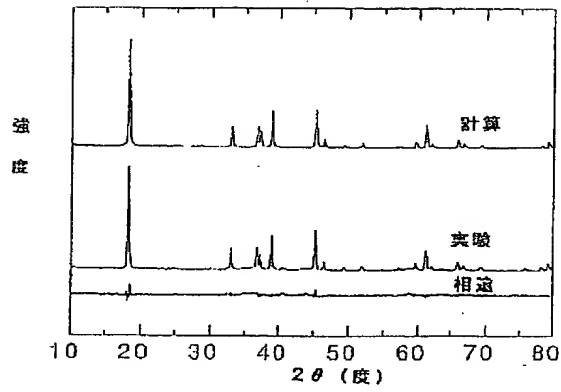




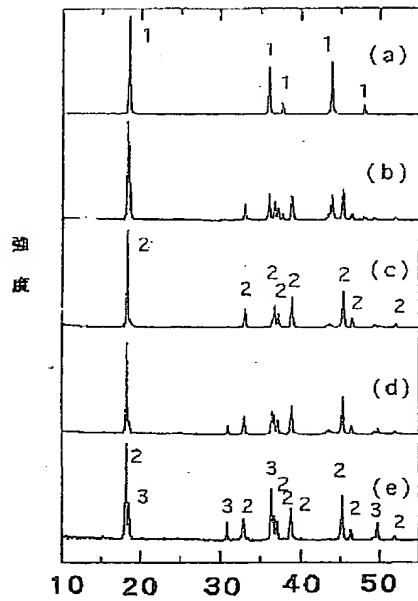
【図4】



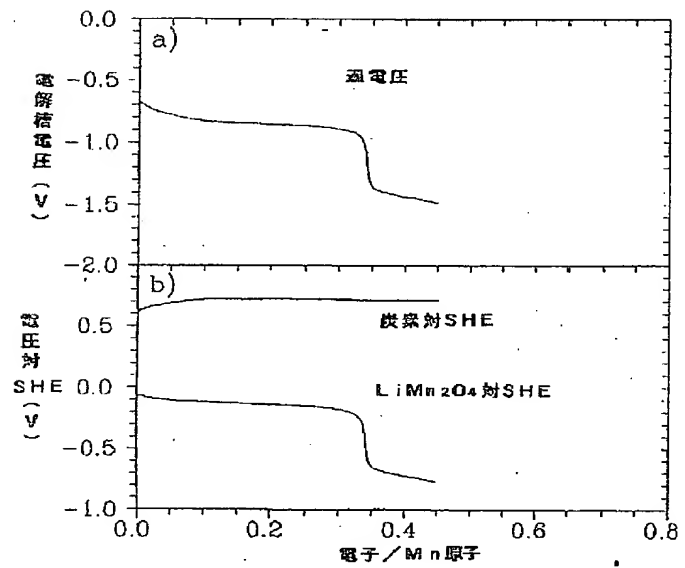
【図5】



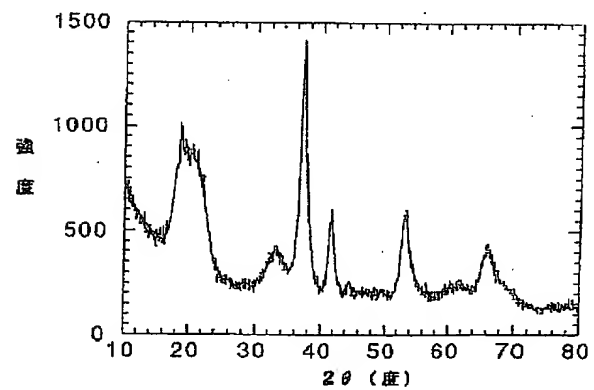
【図6】



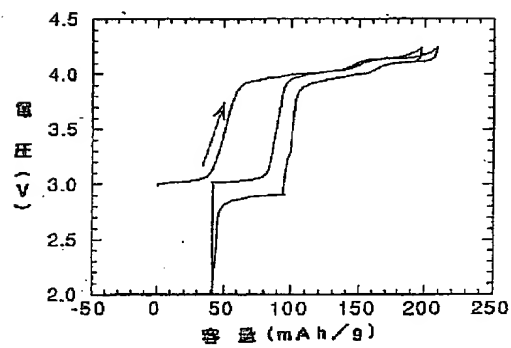
【図7】



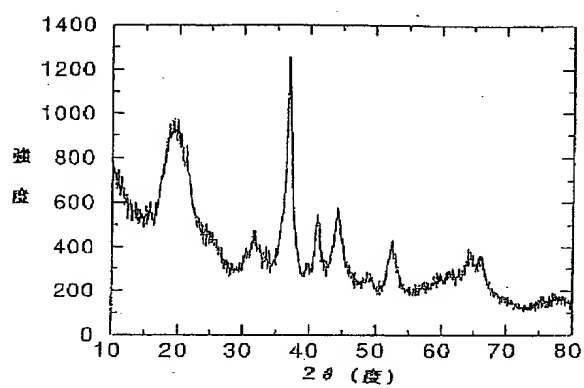
【図9】



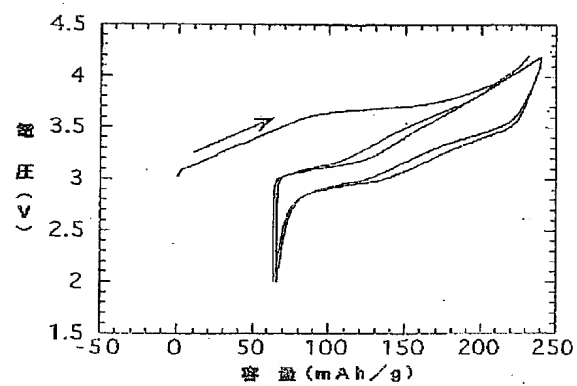
【図8】



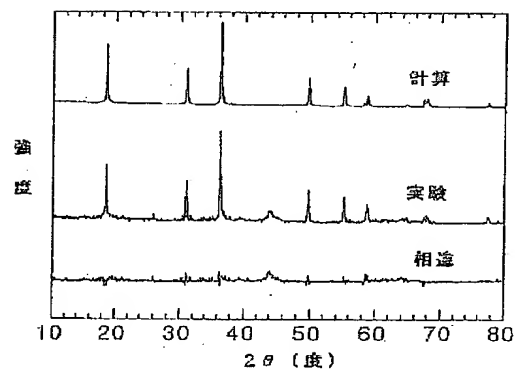
【図10】



【図11】



【図12】



【図13】

